

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-88794

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月29日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 23/223		7172-2 J		
C 2 3 G 3/00		9271-4 K		
C 2 5 F 1/06	B	8414-4 K		
G 0 1 N 33/20		7908-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-265392

(22)出願日 平成 4 年(1992) 9 月 8 日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

(72)発明者 木谷 滋

東京都新宿区本塩町 8 番地の 2 日本ステンレス株式会社技術研究所内

(72)発明者 林 美生

東京都新宿区本塩町 8 番地の 2 日本ステンレス株式会社技術研究所内

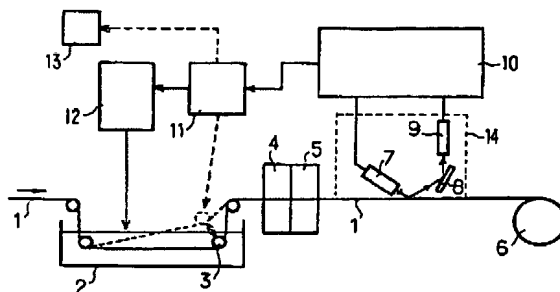
(74)代理人 弁理士 今井 毅

(54)【発明の名称】 脱スケール、酸洗ステンレス鋼材の品質管理システム

(57)【要約】

【目的】 脱スケール及び／又は酸洗工程後のステンレス鋼材の耐食性（酸洗程度）を的確に検出してフィードバックし、耐食性に優れ品質ムラの無いステンレス鋼材を安定して得るための品質管理システムを提供する。

【構成】 熱処理後に脱スケール及び／又は酸洗したステンレス鋼材 1 の品質管理システムを、“鋼材表面の Si 及び／又は Cr 濃度” 或いは “鋼材表面の Si 及び／又は Cr 濃度と地金中の Si 及び／又は Cr 濃度の比” を検出するための蛍光 X 線分析装置 7, 8, 9, 10 と、この検出結果に基づいて脱スケール又は酸洗の条件を調整する制御装置 11 とを備えて成る構成とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱処理後に脱スケール又は酸洗したステンレス鋼材の品質管理システムであって、“鋼材表面のSi濃度”又は“鋼材表面のSi濃度と地金中Si濃度の比”を検出するための蛍光X線分析装置と、この検出結果に基づいて脱スケール又は酸洗の条件を調整する制御装置とを備えて成ることを特徴とする、ステンレス鋼材の耐食性品質管理システム。

【請求項2】 熱処理後に脱スケール又は酸洗したステンレス鋼材の品質管理システムであって、“鋼材表面のCr濃度”又は“鋼材表面のCr濃度と地金中Cr濃度の比”を検出するための蛍光X線分析装置と、この検出結果に基づいて脱スケール又は酸洗の条件を調整する制御装置とを備えて成ることを特徴とする、ステンレス鋼材の耐食性品質管理システム。

【請求項3】 熱処理後に脱スケール又は酸洗したステンレス鋼材の品質管理システムであって、“鋼材表面のSi及びCr濃度”又は“鋼材表面のSi及びCr濃度と地金中のSi及びCr濃度の比”を検出するための蛍光X線分析装置と、この検出結果に基づいて脱スケール又は酸洗の条件を調整する制御装置とを備えて成ることを特徴とする、ステンレス鋼材の耐食性品質管理システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、熱処理後に脱スケール及び／又は酸洗したステンレス鋼材に本来の耐食性を維持せしめるための、ステンレス鋼材の耐食性品質管理システムに関するものである。

【0002】

【従来技術とその課題】一般に、JISに規格される2B仕様のステンレス鋼板の如く“焼鈍の後脱スケール・酸洗によって表面が仕上げられるステンレス鋼材”は、酸洗時間等の酸洗条件が不適當であると、焼鈍により生じた酸化スケールが表面に残存して耐食性の劣化を招く。また、例えば酸化スケールは除去されても、その酸化スケールの下にあるCr欠乏層（Crが優先的に酸化してスケール中へ移行したことにより生じたCr濃度の低い金属層）の除去が不十分であると、やはりステンレス鋼材本来の耐食性が発揮されないことも知られている。一方、酸洗条件が厳し過ぎる場合には、過酸洗のために肌荒れした表面になるだけでなく、貴重な資源（ステンレス鋼、酸、エネルギー）を浪費することになる。

【0003】従って、ステンレス鋼焼鈍・酸洗材では、過不足なく酸洗を行うことが品質、コストの両面から望まれるわけであるが、これまでこの酸洗の程度を迅速・的確に判定する方法が確立されていなかった。

【0004】勿論、酸洗工程を経て製造されたステンレス鋼材を実験室に持ち込み、この実験室で表面粗さ、光沢、耐食性を調べれば酸洗の過不足は判定できるが、これでは時間と手間がかかり過ぎて製造現場の要求に直ち

に応じることはできず、酸洗ラインでの製品品質安定化への寄与は十分なものとは言えなかった。

【0005】このようなことから、本発明が目的としたのは、脱スケール及び／又は酸洗等の工程を経たステンレス鋼材の「仕上がり程度」、即ち「そのステンレス鋼本来の耐食性が保証される程度に脱スケールや酸洗が行われているかどうか」を迅速かつ的確に判定すると共に、この判定結果を速やかに脱スケール、酸洗条件の調整要素として取り入れることによって、耐食性に優れた品質ムラの無いステンレス鋼材が安定して得られるような脱スケール、酸洗工程での品質管理システムを確立することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく様々な観点に立って鋭意研究を重ねた結果、次のような知見を得ることができた。

a) ステンレス鋼材表面のSi濃度或いはCr濃度と酸洗仕上がり程度（即ち耐食性）は非常に良く相関しており、鋼材表面のSi濃度又はCr濃度を検出することによって脱スケール、酸洗の仕上がり程度（耐食性）が的確に把握できる。

【0007】b) ステンレス鋼材表面のSi濃度又はCr濃度の測定法としては、例えばSIMS（二次イオン質量分析法）、溶解して湿式分析する方法（ICP）、SEM走査型電子顕微鏡）とEDX（エネルギー分散分析装置）を併用する方法、蛍光X線分析法、誘導プラズマの発光分析法等が考えられるが、これらの中でも蛍光X線分析法は迅速かつ安価に分析・測定でき、オンラインでの適用に極めて優れた方式と言える。

【0008】c) 従って、熱処理したステンレス鋼材の脱スケール及び／又は酸洗ラインにおいて、蛍光X線分析装置により脱スケール及び／又は酸洗後の鋼材の“表面のSi濃度又はCr濃度”を検出してその耐食性の程度を評価すると共に、この結果によって酸洗条件等の処理条件を調整するようにすれば、ステンレス鋼本来の優れた耐食性や光沢を有するステンレス鋼材を極めて安定に製造することが可能になる。

【0009】本発明は、上記知見事項等を基に更なる検討を重ねて完成されたものであり、「熱処理後に脱スケール又は酸洗した（即ち脱スケール及び／又は酸洗した）ステンレス鋼材の品質管理システムを、“鋼材表面のSi及び／又はCr濃度”或いは“鋼材表面のSi及び／又はCr濃度と地金中のSi及び／又はCr濃度の比”を検出するための蛍光X線分析装置と、この検出結果に基づいて脱スケール又は酸洗の条件を調整する制御装置とを備えて成る構成とすることによって、耐食性等の品質に優れたステンレス鋼材が安定に得られるようにした点」に大きな特徴を有している。

【0010】ところで、「鋼材表面のSi及び／又はCr濃度」或いは「鋼材表面のSi及び／又はCr濃度と地金中の

Si及び／又はCr濃度の比」を指標とすることにより、
“熱処理後に脱スケール又は酸洗したステンレス鋼材”
の耐食性を評価できる原理は次の通りである。

【0011】即ち、ステンレス鋼材を製造する際には、
冷間圧延された鋼材を焼鈍によって軟化する工程が良く
行われる。例えば、SUS304の場合であれば、炭化
水素系ガスの燃焼雰囲気中において1100～1150
°C程度の温度で1～数分間加熱するのが一般的な方法で
ある。ところが、この過程でステンレス鋼材表面に酸化
スケールが生成すると同時に、前述したようにそのスケ
ールの下（地金側）にCr濃度が低い金属層が生じる。

【0012】そして、このCr欠乏層部位を詳細に調査す
ると、この層は地金と比較して明らかにSiが濃化した金
属層（以降、単に“Si濃化層”と呼ぶ）となっているこ
とが分かる。

【0013】つまり、図2は、SUS304焼鈍材表面
部における化学組成の“深さ方向の変化”を調査した結
果を示しているが、この図2からも、最表面から約0.5
μm深さまでの間にCr、Mn、Feの酸化物を主成分とする
酸化スケールが存在し、その下に厚さ約1.5μm程度の
Si濃化層が存在していることが認められる。

【0014】このようなステンレス鋼焼鈍材を、例えば
常法通りに中性塩電解法（ルスナー法）と硝ふっ酸浸漬
法によって脱スケール・酸洗すると、まずルスナー法に
より酸化物層の主としてCrやMnの酸化物が溶解し、その
後硝ふっ酸によりSi濃化層が溶解する。

【0015】ここで重要なことは、本発明者等が実験に
より確認したことであるが、“硝ふっ酸によるSi濃化層
の溶解が不十分であると孔食等の局部腐食が起こりやす
く、そのステンレス鋼本来の耐食性が保証できない”こ
とである。しかも、前記実験によって、このSi濃化層の
溶解程度はステンレス鋼材表面のSi濃度測定値と良く相
関する上、該ステンレス鋼材表面のSi濃度とステンレス
鋼材の耐食性とは非常に相関性が強く、Si濃度が低くな
ると相応して耐食性が向上するので、表面のSi濃度はス
テンレス鋼材の耐食性を評価する上での十分な指標にな
ることも確かめられた。

【0016】この理由は、おそらく、表面酸化スケール
側からの酸素の拡散によってSiO₂等の酸化物が生じ、
このためその近傍で金属組織の局部的欠陥や組成的不均
一が発生して孔食等の局部腐食の起点になるためと推測
される。そして、酸洗の進行と共に前記Si濃化層が除去
されて局部腐食の起点が減少し、十分な酸洗が行われる
と局部腐食の起点も無くなるので、ステンレス鋼材の耐
食性が向上するものと考えられる。

【0017】なお、Si濃度の分析結果を別途分析したそ
のステンレス鋼材の地金中Si濃度値と比較するようにす
れば表面のSi濃化の程度をより細かく判定でき、そのた
めこの“表面のSi濃度と地金中Si濃度との比”を指標に
することで耐食性の評価を一層的確に行うことができ

る。

【0018】ところで、前記図2に示す分析結果からも
明らかなように、ステンレス鋼熱処理材の酸化スケール
直下のSi濃化層はCr欠乏層でもあるので、ステンレス鋼
材表面の“Cr濃度”も“Si濃度”Si濃度と同様に耐食性
評価の指標になり得ることが分かる。ただ、Siの方が表
面への濃化度が大きいことからして、耐食性の指標とし
てはSi濃度の方がより優れていると言える。

【0019】このように、Si又はCrの表面濃度を分析す
ることによりステンレス鋼焼鈍材の耐食性（酸洗程度）
を評価できるが、より正確な評価を行うには、ステンレ
ス鋼材表面のSiとCrの両方を分析・測定し、両者を指標
にすることがより望ましい。なぜなら、Si又はCrの単独
分析値は分析条件の変動（一次X線強度の変動、鋼材表
面粗さの変動、X線管や分光結晶とストリップ表面や角
度の変動等）の影響を受けやすいが、SiとCrの両分析値
を指標とすればこれらの影響が相殺できるので一層正確
に耐食性（酸洗程度）の評価を行うことができるからで
ある。また、表面からの深さが大きくなるにつれてSi濃
度が減少しCr濃度が増加するので、Si又はCr単独の濃度
よりも「Si濃度／Cr濃度の比」の方が変化率が大きく、
より高感度の判定を可能にする。

【0020】次に、実施例に基づき、本発明に係る脱ス
ケール、酸洗ステンレス鋼材の品質管理システムをより
具体的に説明する。

【実施例】図1は、本発明に係る脱スケール、酸洗ス
テンレス鋼材の品質管理システムの1例（表面Si濃度検出
に基づいたもの）に関する概要説明図である。

【0021】図1において、焼鈍等の熱処理が施された
ステンレス鋼のストリップ1は、酸槽（例えば10%HN
O₃-1%HFを収容）2で脱スケール及び／又は酸洗さ
れ、水洗槽4、乾燥装置5を通った後、テンションリ
ール6で巻き取られて製品とされる。ここで、酸槽2から
テンションリール6までの間でストリップ1の表面へ蛍
光X線分析装置10によりX線が照射され、表面から放出
されるSiの特性X線（蛍光X線）の強さを検出器9で検
出し、蛍光X線分析する。

【0022】なお、ステンレス鋼材表面のSi濃度の測定
法としてSIMS（二次イオン質量分析法）、溶解して
湿式分析する方法（ICP）、誘導プラズマの発光分析
法等も考えられるが、迅速かつ安価に分析・測定できる
という観点から蛍光X線分析法の採用は欠かせない。

【0023】つまり、蛍光X線分析法は

- a) 非破壊分析法であるため、酸洗後の製品を現場でそ
のままチェック分析できる、
 - b) 高真空を必要としないので、鋼帯を連続焼鈍酸洗す
る製造ラインにおいてオンライン分析できる、
 - c) 分析所要時間が短い、
- 等の長所を有しており、これらの長所を生かしてオンラ
イン分析を行うことで健全な製品の高生産率生産を可能に

できるからである。

【0024】ストリップ表面へX線を照射するX線管7としては、Pt、Au、W、Rh等を対陰極としBe薄膜を窓とするものが用いられる。分光結晶8は、ストリップ表面から放出される種々の波長の特性X線の中からSiに特有の波長のX線のみを取り出すための“回折格子”の役割を成すものであり、X線のように波長の短い電磁波の場合にはLiF、EDDT（エチレンジアミンジタレート）等の結晶が用いられる。また、検出器9としてはシンチレーションカウンターや比例係数管が用いられる。

【0025】なお、Siの特性X線（ $K\alpha_1$: 7.125Å）は波長が比較的に長いので空気による吸収減衰が比較的大きい。従って、ストリップ表面から検出器9までの距離が長い（例えば30cm）と、検出器9に入るまでに大部分が吸収され検出感度が悪くなる。この対策として次の方法が考えられる。

【0026】イ) 図1で示したように、X線の通路をシールド14で覆って真空にするか、He又はH₂ガスで空気を置換する（走行するストリップ表面近傍を真空にするのはかなり難しいので、He又はH₂ガスで空気を置換する方法が現実的である）。

ロ) ストリップ表面と検出器の距離を出来るだけ短くする（距離が短いほど検出感度が上がるけれども、ストリップの平坦度等も考慮して分光結晶や検出器がストリップに接触しない距離とする必要がある）。

【0027】ところで、ストリップ1の表面に照射する一次X線の入射角が直角に近いと、X線はステンレス鋼表面に深く侵入するのでより内部からの特性X線が多く放出され、このため表面に近い部分のSi濃度は分りにくくなる。逆に、ストリップ表面に対する一次X線の入射角が小さいほど表面付近のSi濃度が感度良く分析できる。従って、一次X線の入射角は、望ましくは10°以下とするのが良い。しかし、ストリップの平坦度が悪い場合にはX線の照射位置が動きやすく、特性X線の検出が不安定になるので、或る程度は入射角を大きくする必要が生じることもある。

【0028】蛍光X線分析により得られたSi濃度の情報は、制御装置11へ送られ、予め適宜手段で分析し測定しておいたストリップ地金中のSi濃度と比較される。そして、その差（「〔表面Si%〕-〔地金中Si%〕」の値）が目標値（耐食性の点から望ましくは0%）より大きい場合には制御装置11から酸タンク12中の酸の温度や濃度を上げるための指示が出され、このように調整された酸が酸槽2へ送られる。この場合、酸槽2中の浸漬ロール3を下げることによって浸漬時間を長くする処置を採ることもできる。

【0029】もし、上記の操作によっても「〔表面Si%〕-〔地金中Si%〕」の値が目標値より下がらない場合は、ルスナー電解電源制御系13へ指示を送り、電解電流を増して酸化スケールの溶解を速める。

【0030】逆に、前記「〔表面Si%〕-〔地金中Si%〕」の値が目標値より小さい場合には、酸タンク12中の酸の温度や濃度を下げたり、酸槽2中の浸漬ロール3を上げて浸漬時間を短くする処置等が採られる。

【0031】上述した例ではステンレス鋼材表面の分析元素がSiの場合について述べたが、前述したように、ステンレス鋼焼鈍材の酸化スケール直下のSi濃度層はCr欠乏層でもあるので、表面のCr濃度を蛍光X線分析することによっても脱スケール、酸洗条件のコントロールが可能である。ただ、CrはSiより表面濃度の変化率が小さいのが不利な点であるが、反面では特性X線（ $K\alpha_1$: 2.290Å）の波長が短いので、空気による吸収減衰が少ないという長所がある。これらの点も含め、ステンレス鋼材表面のSi濃度とCr濃度の両方を分析・測定し、両者を指標にすることがより望ましいことも前述した通りである。

【0032】次いで、蛍光X線分析によるステンレス鋼材表面の例えばSi濃度の分析値が該ステンレス鋼材の耐食性（酸洗程度）との相関性が強く、十分に耐食性（酸洗程度）評価の指標となり得ることの確認試験例を紹介する。

【0033】まず、SUS304冷間圧延鋼板（板厚：0.5mm）にプロパンガス燃焼雰囲気中で1100℃×1.5minの焼鈍を施し、これを供試材とした。次に、上記供試材より50mm×100mmの試験片を切り出し、下記条件の“ルスナー法”と“硝ふっ酸浸漬”とにより脱スケール及び酸洗を行った後、下記条件の“蛍光X線分析”、“発錆試験”及び“孔食電位の測定”を実施した。

【0034】ルスナー法条件

80℃の20%Na₂SO₄中にて、電流密度80mA/cm²で2秒間の陽極電解と1秒間の陰極電解の繰り返しで交番電解する。

硝ふっ酸浸漬条件

50℃の8%HNO₃-0.7%HF水溶液に浸漬する。

【0035】蛍光X線分析条件

島津製作所製のX線カントメータ「VXQ-150型」を使用した。X線管は米国MACHLETT社製の「OEG75H-2A型」を用い、管電圧40kV、管電流60mAで測定した。なお、Siの検出器はNeイグatronである。

【0036】発錆試験条件

人工海水液をスプレー噴霧して試験片に一定量付着させた後、赤外線ランプ照射して乾燥させる（但し、乾燥後の人工海水塩の付着量が0.5±0.05mg/cm²となるように調整）。続いて、これを恒温恒湿槽（温度30℃、相対湿度50%）に入れ3日間保持して発錆させ、水洗・乾燥後に発錆の程度をJIS H8502に規定されるレイティングナンバーにより評価（0～10の数字の大きい方が発錆は少ない）。

【0037】孔食電位の調査条件

JIS G0577に準拠し、30℃の3.5%NaCl水溶液中で

測定。但し、試験片の不動態化処理や測定前の研磨は行われず、酸洗肌のままで測定した。また、測定は各条件につき2回繰り返した。

【0038】上記試験結果を表1に示す。なお、表1には、ルスナー法の処理時間が48秒のみの例を示した *

*が、これは48秒の処理によって酸化スケールの溶解が完了し、それ以上処理時間を長くしても何も溶解しないことが別途行った実験により確認されたからである。

【0039】

【表1】

試験 番号	ルスナー法 処理時間 (sec)	硝ふっ酸浸漬 処理時間 (sec)	蛍光X線分析結果		発錆試験 レイティ ング No.	孔食電位 V' C ₁₀₀ (V, SCE)
			Si (wt. %)	Cr (wt. %)		
1	48	0	0.95	17.70	2	0.11, 0.02
2		12	0.80	17.86	4	0.23, 0.18
3		15	0.68	17.93	5	0.36, 0.30
4		18	0.64	18.04	6	0.36, 0.38
5		21	0.61	18.08	7	0.35, 0.42
6		24	0.58	18.16	8	0.43, 0.41
7		27	0.56	18.18	9	0.45, 0.50
8		30	0.55	18.23	9.3	0.48, 0.51
9		33	0.55	18.24	9.3	0.52, 0.46

【0040】表1に示される結果から明らかなように、硝ふっ酸浸漬時間が長くなるにつれて蛍光X線分析によるSiの定量分析値が小さくなり、30秒以降は0.55%に

【0041】なお、言うまでもないことであるが、表1のSiの蛍光X線分析値は、ステンレス鋼板表面から或る

のSi含有率は更に高い筈である。勿論、この“深さ”が浅いほど精度の良い検出ができる訳であるが、今回行った蛍光X線の分析条件でも十分にSi濃度の深さ方向の変化は検出できた。

【0042】さて、発錆試験のレイティングナンバーは硝ふっ酸浸漬時間が長くなると大きな値となり、発錆が減少することを示しているが、これはステンレス鋼板表面のSi濃度の低下傾向と非常に良く一致している。また、孔食電位は硝ふっ酸浸漬時間が長くなると貴な値となり、孔食が起こりにくくなることを示していて、これもステンレス鋼板表面のSi濃度の低下傾向に良く相応している。

【0043】これらの結果からも、蛍光X線分析による

ステンレス鋼板表面のSi分析値は耐錆性及び耐孔食性との相関性が強く、十分に耐食性評価の指標となり得ることを確認できる。また、ステンレス鋼板表面のCr分析値を基にした試験でも、分析値（濃度）の大小は逆であったがほぼ同様の結果を得られたことは言うまでもない。

【0044】

【効果の総括】以上に説明した如く、この発明によれば、焼鈍等の熱処理を経たステンレス鋼材の脱スケール及び／又は酸洗を的確に行い、耐食性に優れると共に品質ムラの無いステンレス鋼材を安定して提供できる脱スケール、酸洗工程での品質管理システムを実現できるなど、産業上有用な効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る脱スケール、酸洗ステンレス鋼材の品質管理システムの1例に関する概要説明図である。

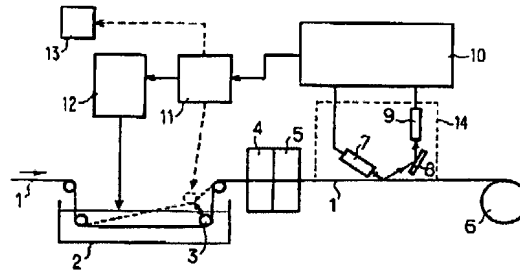
【図2】SUS304焼鈍材の表面部における化学組成の“深さ方向の変化”を調査した結果を示すグラフであ*

＊る。

【符号の説明】

- 1 ストリップ
- 2 酸槽
- 3 浸漬ロール
- 4 水洗槽
- 5 乾燥装置
- 6 テンションリール
- 7 X線管
- 8 分光結晶
- 9 検出器
- 10 蛍光X線分析装置
- 11 制御装置
- 12 酸タンク
- 13 ルスナー電解電源制御系
- 14 シールド

【図1】



【図2】

